

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. März 2001 (01.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/14251 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01B 37/00, 39/00, B01J 29/04
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07704
- (22) Internationales Anmeldedatum:
8. August 2000 (08.08.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
199 39 416.4 20. August 1999 (20.08.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Ulrich [DE/DE]; Am Stecken 14 a, 67435 Neustadt (DE). HILL, Friedrich [DE/DE]; Auf der Höhe 63b, 67149 Meckenheim (DE). RIEBER, Norbert [DE/DE]; Liebfrauenstrasse 1c, 68259 Mannheim (DE).
- (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

BEST AVAILABLE COPY

WO 01/14251 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CRYSTALLINE, ZEOLITIC SOLID MATTER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES KRISTALLINEN, ZEOLITHISCHEN FESTSTOFFS

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing crystalline solid matter comprising at least one zeolitic material. The solid matter is crystallised from at least one precursor compound. The reaction yield of the crystallisation is directly conveyed to a drying stage.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung eines kristallinen Feststoffes, umfassend mindestens ein zeolithisches Material, bei dem der Feststoff aus mindestens einer Vorläuferverbindung kristallisiert wird und der Reaktionsaustrag der Kristallisation direkt einer Trocknung zugeführt wird.

Verfahren zur Herstellung eines kristallinen, zeolithischen Feststoffs

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung eines kristallinen Feststoffs, umfassend mindestens ein zeolithisches Material, wobei der Reaktionsaustrag der Kristallisation direkt und ohne Abtrennung irgendwelcher Bestandteile einer kontinuierlich durchgeführten Trocknung zugeführt wird, den so hergestellten Feststoff an sich sowie dessen Verwendung als Katalysator, als Trägermaterial für Katalysatoren, als Sorptionsmittel, als Pigment oder als Füllstoff für Kunststoffe, insbesondere zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen, dabei wiederum die Herstellung von Propylenoxid ausgehend von Propen unter Einsatz eines Hydroperoxids, insbesondere H_2O_2 .

Zeolithe sind bekanntermaßen kristalline Alumosilikate mit geordneten Kanal- und Käfigstrukturen, deren Porenöffnungen im Bereich von Mikroporen kleiner 0,9 nm liegen. Das Netzwerk solcher Zeolithe ist aufgebaut aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern, die über gemeinsame Sauerstoffbrücken verbunden sind. Eine Übersicht der bekannten Strukturen findet sich beispielsweise bei M. W. Meier, D. H. Olson, Ch. Baerlocher "Atlas of Zeolite Structure Types", 4. Auflage, Elsevier, London 1996, S. 9 bis 229.

25

Zum Ausgleich der negativen Elektrovalenz, die durch den Einbau von Al(III)- in das Si(IV)-Silikatgitter entsteht, findet man bei Zeolithen austauschfähige Kationen; insbesondere kann es sich dabei je nach Herstellverfahren um Kationen des Natriums, Kaliums, Lithiums oder Cäsiums handeln. Ersetzt man diese Kationen gegen Protonen, beispielsweise durch einen Ionenaustausch, so erhält

man die entsprechend aziden Festkörper mit Zeolithstruktur, die sogenannte H-Form.

Es sind nun auch Zeolithe bekannt, die kein Aluminium enthalten und bei denen im Silikatgitter an Stelle des Si(IV) teilweise Titan als Ti(IV) steht. Diese Titanzeolithe, insbesondere solche mit einer Kristallstruktur vom MFI-Typ, sowie Möglichkeiten zu Ihrer Herstellung sind beschrieben, beispielsweise in der EP-A 0 311 983 oder EP-A 405 978. Außer Silicium und Titan können solche Materialien auch zusätzliche Elemente wie z. B. Aluminium, Zirkonium, Zinn, Eisen, Kobalt, Nickel, Gallium, Bor oder geringe Menge an Fluor enthalten. In den im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Zeolith-Katalysatoren kann das Titan des Zeoliths teilweise oder vollständig durch Vanadium, Zirkonium, Chrom oder Niob oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ersetzt sein. Das molare Verhältnis von Titan und/oder Vanadium, Zirkonium, Chrom oder Niob zur Summe aus Silicium und Titan und/oder Vanadium und/oder Zirkonium, und/oder Chrom und/oder Niob liegt in der Regel im Bereich von 0,01 : 1 bis 0,1 : 1.

Titanzeolithe sind dafür bekannt, daß sie über ein bestimmtes Muster bei der Bestimmung der Röntgenbeugungsaufnahmen, sowie zusätzlich über eine Gerüstschwingungsbande im Infrarot-Bereich bei etwa 960 cm^{-1} identifiziert werden können und sich damit von Alkalititanaten oder kristallinen oder amorphen TiO_2 -Phasen unterscheiden.

Von Titanzeolithen mit MFI-Struktur ist bekannt, daß sie sich als Katalysatoren für Oxidationsreaktionen eignen. So ist beispielsweise aus EP-A 0 100 118 und EP-A 0 100 119 ein Verfahren bekannt, wonach Propen in wäßriger Phase mit Wasserstoffperoxid an Titanzeolithen zu Propylenoxid epoxidiert werden kann. Die Herstellung von Cyclohexanonoxim aus Cyclohexanon durch Umsetzung mit Ammoniak und Wasserstoffperoxid wird in der EP-A 0 208 311 beschrieben. Weitere Reaktionen unter Verwendung derartiger Katalysatoren, wie die

Hydroxylierung von Aromaten und die Oxidation gesättigter C₂- bis C₁₈-Kohlenwasserstoffe mit H₂O₂ sind aus der GB-A 2 116 974 bzw. der EP-A 0 376 453 bekannt.

- 5 Typischerweise stellt man die vorgenannten Titanzeolithe dadurch her, daß man ein wäßriges Gemisch aus einer SiO₂-Quelle, einem Titanoxid und einer stickstoffhaltigen organischen Base, wie z.B. Tetrapropylammoniumhydroxid, gegebenenfalls noch in Gegenwart von Alkalilauge in einem Druckbehälter unter erhöhter Temperatur mehrere Stunden oder wenige Tage lang umsetzt, wobei ein
- 10 kristallines Produkt erhalten wird. Dieses wird in der Regel abfiltriert, gewaschen, getrocknet und zur Entfernung der stickstoffhaltigen organischen Base bei erhöhter Temperatur calciniert. In dem so erhaltenen Pulver liegt das Titan zumindest teilweise innerhalb des Zeolithgerüsts in wechselnden Anteilen mit vier-, fünf- oder sechsfacher Koordination vor (Behrens et al., J. Chem. Soc.,
- 15 Chem. Commun. 1991, S. 678 - 680). Zur Verbesserung des katalytischen Verhaltens kann sich daran noch eine mehrmalige Waschbehandlung mit schwefelsaurer Wasserstoffperoxidlösung anschließen, wonach anschließend das Titanzeolith-Pulver erneut getrocknet und gebrannt werden muß, wie es etwa in der EP-A 0 276 362 beschrieben wird. Der so erhaltene pulverförmige
- 20 Titanzeolith muß nun abschließend unter Zusatz von geeigneten Bindemitteln in einem Formgebungsschritt verarbeitet werden, um ihn als Katalysator in einer handhabbaren Form verfügbar zu machen. Eine Methode hierzu wird in der EP-A 0 200 260 beschrieben.
- 25 Die oben beschriebene Kristallisation des Titanzeolithen aus geeigneten Ausgangsstoffen durch hydrothermale Umsetzung wird im allgemeinen bei Temperaturen von 50 bis 250 °C über einen ausreichend langen Zeitraum durchgeführt, wobei sich temperaturbedingt ein autogener Druck einstellt.
- 30 Nach der Kristallisation stellt sich das Problem, den erwünschten kristallinen Feststoff, mit Partikelgrößen von in der Regel deutlich kleiner 1 µm, aus der stark

alkalischen, noch organisches Templat enthaltenden Mutterlauge abtrennen zu müssen. Die EP-A 0 893 158 beschreibt dazu in den Ausführungsbeispielen entweder die Abtrennung durch herkömmliches Zentrifugieren und anschließendes Waschen des Feststoffs oder aber den Zusatz von Flockungshilfsmitteln mit einer anschließenden Zentrifugation. Die anschließende Trocknung wird gemäß dieser Druckschrift durch Sprühtrocknung oder Wirbelschicht-Sprühgranulationstrocknung durchgeführt. Sowohl die Abtrennung des Zeoliths aus der bei der Kristallisation erhaltenen Suspension als auch der Zusatz von Flockungshilfsmitteln stellt eine zusätzliche Verfahrensstufe dar, die zeitaufwendig und kostenintensiv ist.

Der vorliegenden Erfindung lag nunmehr die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines kristallinen, mindestens ein zeolithisches Material umfassenden Feststoffes bereitzustellen, das die zuvor genannten Nachteile nicht aufweist und insbesondere ohne zusätzliche Zwischenschritte zwischen Kristallisation und Trocknung auskommt.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines kristallinen Feststoffes, umfassend mindestens ein zeolithisches Material, bei dem der Feststoff aus mindestens einer Vorläuferverbindung kristallisiert wird und der Reaktionsaustrag der Kristallisation direkt einer Trocknung zugeführt wird. Der Begriff „direkt“ bedeutet hier, daß zwischen Kristallisation und Trocknung keine Abtrennung irgendwelcher Bestandteile erfolgt, vorzugsweise das Produkt der Kristallisation ohne weitere Zwischenstufe der Trocknung zugeführt wird.

Die erfindungsgemäße Trocknung erfolgt vorzugsweise mittels einer Sprühtrocknung oder einer Wirbelschicht-Sprühgranulationstrocknung, die jeweils kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden kann. Die Trocknung wird unter Einhaltung einer Temperatur im Bereich von 100 bis 350 °C, vorzugsweise 100 bis 250 °C unter Einhaltung der verfahrenstechnisch gebotenen Sicherheitsbedingungen soweit getrocknet, daß ein freifließendes Pulver erhalten

wird. Vorzugsweise wird die Trocknung in einer Atmosphäre durchgeführt, die Sauerstoff und mindestens ein Inertgas umfaßt. Vorzugsweise wird diese Atmosphäre als Trägergasstrom im Kreis gefahren. Als Inertgas können alle üblichen Inertgase, wie z.B. Stickstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Helium sowie Argon oder Gemische aus zwei oder mehr davon, verwendet werden. Der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre beträgt vorzugsweise weniger als 10 Vol.-%, weiter bevorzugt weniger als 5 Vol.-%. Ferner kann als Inertgas ein Rauchgasgemisch mit einem CO_x -Gehalt, der sicherstellt, daß es keine Explosionsprobleme gibt, verwendet werden, wobei ein derartiges Rauchgasgemisch durch Erdgas-Verbrennung zur Rauchgas-Erzeugung gewonnen werden kann und dabei gleichzeitig Energie für die energieintensiven Stufen des Verfahrens gewonnen werden kann.

Dabei ist es im Rahmen der erfindungsgemäßen Trocknung essentiell, daß die Atmosphäre, insbesondere hinsichtlich des Sauerstoffgehaltes, so eingestellt wird, daß sicher außerhalb der Explosionsgrenzen gearbeitet wird.

Sofern die eingangs beschriebene Kristallisation in Gegenwart einer Templatverbindung durchgeführt wird, kann diese auf der im kristallinen Feststoff als Trockengut gegebenenfalls noch anhaftende Templatverbindung in einem nachgeschalteten Schritt mittels einer vorzugsweise wäßrigen Waschlösung abgelöst und in den Kristallisationsschritt zurückgeführt werden. Der Hauptteil des Templats wird jedoch bereits im Rahmen der Trocknung des Reaktionsaustrags entfernt, wobei die sich dann im Trägergasstrom befindlichen kondensierbaren Templatverbindungen auskondensiert werden.

Somit betrifft die vorliegende Erfindung auch ein integriertes Verfahren zur Herstellung eines kristallinen Feststoffes, umfassend mindestens ein zeolithisches Material, in dem

- (i) der Feststoff aus mindestens einer Vorläuferverbindung in Anwesenheit mindestens einer Templatverbindung kontinuierlich kristallisiert wird,

- (ii) der Reaktionsaustrag aus der Kristallisation kontinuierlich sprühgetrocknet wird, wobei vor der Trocknung kein Bestandteil des Reaktionsaustrages der Kristallisation abgetrennt wird,
- (iii) die Trocknung in einer Atmosphäre, umfassend Sauerstoff, vorzugsweise weniger als 10 Vol. % Sauerstoff, und mindestens ein Inertgas, durchgeführt wird, wobei diese Atmosphäre als Trägergasstrom in Kreisfahrweise geführt wird,
- (iv) aus dem Trägergasstrom nach Kontakt des Stromes mit dem zu trocknenden Reaktionsaustrag kondensierbare Templatverbindungen auskondensiert werden und in (i) rückgeführt werden,
- (v) der sprühgetrocknete kristalline Feststoff aus (ii) einem kontinuierlichen Waschprozeß unterworfen wird, in dem Templatverbindungen, die von dem kristallinen Feststoff umfaßt werden, abgetrennt und in (i) rückgeführt werden, und
- (vi) der aus (v) erhaltene kristalline Feststoff calciniert wird, wobei die dabei durch Abbrand der restlichen Menge an Templatverbindungen freiwerdende Energie in (i) rückgeführt wird.

Zusätzlich können selbstverständlich dem Reaktionsaustrag vor dem Trocknen noch Zuschlagsstoffe zugesetzt werden, die der Binderung, d.h. der mechanischen Stabilität des Sprühguts oder der Dotierung des Sprühgutes mit katalytisch aktiven Komponenten dienen, wobei hier die Aufbringung von Metallen zur Verwendung des resultierenden Feststoffs als Oxidationskatalysator gemäß DE-A 44 25 672 erwähnt werden soll.

25

Bezüglich der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren getrockneten bzw. hergestellten kristallinen Feststoffe, die mindestens ein zeolithisches Material umfassen, existieren keinerlei Beschränkungen. Dabei sind im einzelnen die folgenden Zeolithe zu nennen.

30

Vorzugsweise werden Ti-, Ge-, Te-, Ta-, V-, Cr-, Nb-, Zr-Zeolithe und insbesondere Ti-Zeolithe, eingesetzt.

Dabei sind im einzelnen Ti-, Ge-, Te-, Ta-, V-, Cr-, Nb- oder Zr-Zeolithe des
5 Strukturtyps ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR,
AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ATN, ATO, ATS, ATT,
ATV, AWO, AWW, BEA, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, CFI, CGF, CGS,
CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI,
EMT, EPI, ERI, ESV, EUO, FAU, FER, GIS, GME, GOO, HEU, IFR, ISV, ITE,
10 JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAZ, MEI, MEL, MEP,
MER, MFI, MFS, MON, MOR, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAT,
NES, NON, OFF, OSI, PAR, PAU, PHI, RHO, RON, RSN, RTE, RTH, RUT, SAO,
SAT, SBE, SBS, SBT, SFF, SGT, SOD, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC,
VET, VFI, VNI, VSV, WEI, WEN, YUG, ZON sowie ITQ-4 oder einer
15 Mischstruktur aus zwei oder mehr dieser Strukturen oder ein Gemisch aus zwei
oder mehr dieser Zeolithe, wobei wiederum die mit MFI-Struktur, BEA-Struktur,
MEL-Struktur, ITQ-4 bzw. MFI/MEL-Mischstruktur als besonders bevorzugt
anzusehen sind. Zeolithe dieses Typs sind beispielsweise in der oben erwähnten
Literaturstelle von W. M. Meier et al. beschrieben.

20

Als besonders bevorzugte Katalysatoren sind im einzelnen die Ti-enthaltenden
Zeolith-Katalysatoren, die im allgemeinen als "TS-1", "TS-2", "TS-3", „ZSM-48“
und „ZSM-12“, jeweils mit Ti, TTM-1, Ti-RUT, Ti-MCM-35, titanhaltige Zeolithe
des Typs „UTD-1“, „CIT-5“, "CIT-1" und „SSZ-24“ sowie Ti-Zeolithe mit einer zu
25 Zeolith-beta-isomorphen Gerüststruktur zu nennen.

Zum Beispiel werden Titanzeolithe eingesetzt, wie sie beispielsweise aus der US
3 329 481 bekannt sind. Bei derartigen Titanzeolithen wird ein Teil des
ursprünglich im Silicatgitter vorhandenem Si(IV) durch Titan als Ti(IV) ersetzt.

NOT AVAILABLE COPY

- Weitere Titanzeolithe, insbesondere solche mit einer Kristallstruktur MFI-Typ sowie Möglichkeiten zu ihrer Herstellung sind u.a. in der US 4 410 501, EP-A 0 311 983, US 4 666 692, DE-A 3 047 798 oder in der BE 1 001 038 beschrieben, deren diesbezüglicher Inhalt vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden
- 5 Anmeldung einbezogen wird. Weitere im Rahmen der vorliegenden Erfindung gut einsetzbare titanhaltige Zeolithe, die eine von der MFI-Struktur verschiedene Struktur aufweisen, sind beispielsweise in der EP-A 0 405 978 beschrieben. Außer Silicium und Titan können derartige Zeolithe auch zusätzliche Elemente wie Aluminium (beschrieben u.a. in der DE-A 31 41 283), Gallium (EP-A 0 266
- 10 825), Bor (US 4 666 692) oder geringe Mengen an Fluor (EP-A 0 292 363) enthalten. Bezüglich der dort beschriebenen Zeolithe wird auch der Inhalt der vorstehend beschriebenen Druckschriften vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung einbezogen.
- 15 Weitere im Rahmen des Verfahrens der vorliegenden Erfindung verwendbare Zeolith-Katalysatoren sind u. a. in US-A 5 430 000 und WO 94/29408 beschrieben, deren Inhalt diesbezüglich unter Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung einbezogen wird.
- 20 Als weitere titanhaltige Zeolithe sind solche mit der Struktur des Ferrierits oder β -Zeolith und des Mordenits zu nennen.

Ferner lassen sich im erfindungsgemäßen Verfahren folgende Zeolith-Katalysatoren verwenden:

25

Katalysatoren mit Zeolith-Struktur, wie sie in der DE-A 196 23 611.8 beschrieben sind, die hiermit bzgl. der darin beschriebenen Katalysatoren vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen wird.

Dabei handelt es sich um Oxidationskatalysatoren auf der Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaten mit Zeolith-Struktur, wobei bzgl. der Zeolith-Struktur auf die vorstehend als bevorzugt angegebenen Strukturen verwiesen wird. Diese Katalysatoren sind dadurch gekennzeichnet, daß sie, wie in obiger Anmeldung
5 detailliert beschrieben, durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt werden.

Ferner können Oxidationskatalysatoren auf der Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaten mit Zeolith-Struktur mit einem Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-% an einem oder mehreren Edelmetallen aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium,
10 Osmium, Iridium, Platin, Rhenium, Gold und Silber, die ebenfalls dadurch gekennzeichnet sind, daß sie durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt worden sind, verwendet werden. Derartige Katalysatoren sind in der DE-A 196 23 609.6 beschrieben, die hiermit bzgl. der darin beschriebenen Katalysatoren vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme
15 aufgenommen wird.

Bezüglich der verfestigenden Formgebungsprozesse, der Bindemittel sowie der Hilfsmittel und der Struktur der Oxidationskatalysatoren wird auf die DE-A 196 23 611.8 Bezug genommen.

20

Der in der DE-A 196 23 609.6 beschriebene Oxidationskatalysator weist einen Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 15 Gew.-%, vor allem 0,1 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge der Titan- oder Vanadium-Zeolithe, der genannten Edelmetallen auf. Hierbei wird Palladium besonders bevorzugt. Die
25 Edelmetalle können auf den Katalysator in Form geeigneter Edelmetallkomponenten, beispielsweise in Form von wasserlöslichen Salzen, vor, während oder im Anschluß an den verfestigenden Formgebungsschritt aufgebracht werden.

Ferner können die folgenden Katalysatoren erfindungsgemäß verwendet werden:

Ein mindestens ein poröses oxidisches Material enthaltender Formkörper, der erhältlich ist durch ein Verfahren, das die folgenden Stufen umfaßt:

- 5 (I) Versetzen eines Gemischs enthaltend ein poröses oxidisches Material oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon mit einer Mischung enthaltend mindestens einen Alkohol und Wasser, und
- (II) Kneten, Verformen, Trocknen und Calcinieren des gemäß Stufe (I) versetzten Gemischs.

10

Details bezüglich dieses Katalysators sind der DE-A 197 23 751.7 zu entnehmen, die hiermit durch Bezugnahme vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung aufgenommen wird.

- 15 Ferner können erfindungsgemäß Siliciumdioxid enthaltende Feststoffe, herstellbar durch ein Verfahren, das die folgende Stufe (I) umfaßt:

- (I) Inkontaktbringen mindestens eines Vorläufers von Siliciumdioxid mit mindestens einem Strukturbildner in einem flüssigen Medium, dadurch gekennzeichnet, daß der Strukturbildner ein Polyethylenimin oder ein
- 20 Gemisch aus zwei oder mehr davon ist,

eingesetzt werden.

- 25 Details bezüglich dieses Feststoffs sind der DE-A 197 32 865.2, deren diesbezüglicher Kontext vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen wird, zu entnehmen.

- Weitere gut einsetzbare Katalysatoren stellen Formkörper dar, die einen inerten
- 30 Träger und darauf aufgebracht mindestens ein Silicat, vorzugsweise ein

kristallines Silicat, umfassen, erhältlich durch Aufbringen eines Gemischs enthaltend mindestens ein Silicat und mindestens einen Metallsäureester oder ein Hydrolysat davon oder eine Kombination aus Metallsäureester und Hydrolysat davon auf den inerten Träger, wie sie in der DE-A 197 54 924.1 beschrieben sind, wobei der diesbezügliche Inhalt dieser Anmeldung ebenfalls durch Bezugnahme in die vorliegenden Anmeldung aufgenommen wird.

Ferner können erfindungsgemäß Formkörper, umfassend mindestens ein Silicat und mindestens ein Metalloxid, herstellbar durch ein Verfahren, das die folgende Stufe (i) umfaßt:

- (i) Vermischen des mindestens einen Silicats mit mindestens einem Metalloxidsol, das einen niedrigen Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen aufweist,

wie sie in der DE-A 198 15 879.3 beschrieben sind, verwendet werden.

Der diesbezügliche Inhalt dieser Anmeldung wird ebenfalls durch Bezugnahme in den Kontext der vorliegenden Anmeldung aufgenommen.

Ferner lassen sich erfindungsgemäß Titansilicalite mit RUT-Struktur verwenden, herstellbar durch ein Verfahren, das die Schritte (i) und (ii) umfaßt:

- (i) Herstellen einer Mischung aus mindestens einer SiO_2 -Quelle und mindestens einer Titan-Quelle;

- (ii) Kristallisation der Mischung aus (i) in einem Druckbehälter unter Zugabe mindestens einer Schablonenverbindung, wobei eine Suspension erhalten wird, dadurch gekennzeichnet, daß als Schablonenverbindung Amine oder Ammoniumsalze eingesetzt werden, die zur Stabilisierung von Käfigen der Silicatstruktur $[4^45^46^2]$ und $[4^45^66^58^1]$ geeignet sind.

Details bezüglich dieser Katalysatoren lassen sich der DE-A 198 39 792.5 entnehmen.

5 Darüber hinaus lassen sich erfindungsgemäß die in der DE-A 198 47 630.2 beschriebenen Siliciumdioxide mit Meso- und Mikroporen verwenden, die vorzugsweise ein oder mehrere der folgenden Merkmale (i) bis (iii) aufweisen:

- 10 (i) Eine Summe der spezifischen Oberflächen der Meso- und Mikroporen von mindestens $200 \text{ m}^2/\text{g}$;
- (ii) eine Summe der Porenvolumen der Meso- und Mikroporen von mindestens $0,2 \text{ ml/g}$;
- 15 (iii) ein Maximum der Porendurchmesserverteilung der Mesoporen bei mindestens 3 nm .

Weitere Details bezüglich dieser Katalysatoren lassen sich der oben erwähnten Anmeldung entnehmen, deren diesbezüglicher Kontext vollumfänglich durch
20 Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung aufgenommen wird.

Wie eingangs erwähnt, können die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Zeolith-haltigen kristallinen Feststoffe in üblicher Weise als Katalysatoren, Trägermaterialien für Katalysatoren, Sorptionsmittel, als Pigment
25 oder als Füllstoff für Kunststoffe eingesetzt werden, wobei insbesondere die Verwendung zur Herstellung von Alkylenoxiden ausgehend von Alkenen unter Verwendung eines Hydroperoxids, insbesondere zur Herstellung von Propylenoxid durch Umsetzung von Propen mit H_2O_2 , zu nennen ist.

30 Die vorliegende Erfindung soll nunmehr anhand eines Beispiels erläutert werden.

BEISPIEL

- In einem rührbaren Stahldruckbehälter wurden 11,98 kg Tetraethoxysilan, 240 g Tetraethylorthotitanat und eine Mischung aus 7,06 kg Tetrapropyl-
- 5 ammoniumhydroxid (40 Gew.-% in Wasser) in 10,54 kg deionisiertem Wasser gemischt und eine Stunde bei Raumtemperatur homogenisiert. Der dabei gebildete Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand mit 18,1 kg Wasser aufgefüllt und innerhalb von 24 Stunden bei 175 °C unter Rühren kristallisiert.
- 10 Das Kristallisationsprodukt wurde ohne weitere Trenn- oder Reinigungsschritte über eine Rohrleitung in einen Sprühtrockner (Fa. Niro) überführt und in einem Mengenstrom von 3 l/h über eine Düse versprüht. Die Eingangstemperatur betrug 230 °C bei einer Austrittstemperatur von 110 bis 120 °C. Als Trägergas wurde Stickstoff mit 2 Vol.-% Sauerstoff eingesetzt. Die Trocknungsgasmenge betrug 70
- 15 Nm³/h, wobei das Trocknungsgas mit dem Abgas auf 110 °C vorgeheizt wurde.

Auf eingesetztes SiO₂ bezogen, lag die Ausbeute an SiO₂ im Titanzeolith über die integrierten Schritte der Kristallisation und Sprühtrocknung bei 94 %.

BEST AVAILABLE COPY

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung eines kristallinen Feststoffes, umfassend mindestens ein zeolithisches Material, bei dem der Feststoff aus mindestens einer Vorläuferverbindung kristallisiert wird und der Reaktionsaustrag der Kristallisation direkt einer Trocknung zugeführt wird.

10

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung eine Sprühtrocknung ist.

15

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung in einer Atmosphäre, umfassend Sauerstoff, vorzugsweise weniger als 10 Vol.-% Sauerstoff, und mindestens ein Inertgas, durchgeführt wird.

20

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristallisation in Anwesenheit mindestens einer Templatverbindung durchgeführt wird.

25

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß nach Kontakt der Atmosphäre in Form eines Trägergasstroms mit dem zu trocknenden Reaktionsaustrag sich im Strom befindliche kondensierbare Templatverbindungen auskondensiert werden.

30

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß Templatverbindungen, die vom getrockneten kristallinen Feststoff umfaßt werden, mittels mindestens eines Waschprozesses von dem Feststoff abgetrennt werden.

7. Kristalliner Feststoff, herstellbar durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das zeolithische Material ein Ti-, Ge-, Te-, Ta-, V-, Cr-, Nb- oder Zr-Zeolith des Strukturtyps ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BEA, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, CFI, CGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EPI, ERI, ESV, EUO, FAU, FER, GIS, GME, GOO, HEU, IFR, ISV, ITE, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAT, NES, NON, OFF, OSI, PAR, PAU, PHI, RHO, RON, RSN, RTE, RTH, RUT, SAO, SAT, SBE, SBS, SBT, SFF, SGT, SOD, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, VET, VFI, VNI, VSV, WEI, WEN, YUG, ZON sowie ITQ-4 oder einer Mischstruktur aus zwei oder mehr dieser Strukturen oder ein Gemisch aus zwei oder mehr dieser Zeolithe ist.
8. Feststoff nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das zeolithische Material mindestens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Titan, Bor, Eisen, Gallium, Vanadium, Zirkon, Zink, Zinn, Tellur, Germanium, Seltenerd-Metallen und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, und/oder mindestens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Metallen der Gruppen Ib, IIb, VIIa, und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, umfaßt.
9. Verwendung eines Feststoffes, herstellbar gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, oder eines Feststoffes gemäß Anspruch 7 oder 8 als Katalysator, als Trägermaterial für einen Katalysator, als Sorptionsmittel, als Pigment oder als Füllstoff für Kunststoffe.
10. Integriertes Verfahren zur Herstellung eines kristallinen Feststoffes, umfassend mindestens ein zeolithisches Material, in dem

- 5
- (i) der Feststoff aus mindestens einer Vorläuferverbindung in Anwesenheit mindestens einer Templatverbindung kontinuierlich kristallisiert wird,
- (ii) der Reaktionsaustrag aus der Kristallisation kontinuierlich sprühgetrocknet wird, wobei vor der Trocknung kein Bestandteil des Reaktionsaustrages der Kristallisation abgetrennt wird,
- (iii) die Trocknung in einer Atmosphäre, umfassend Sauerstoff, vorzugsweise weniger als 10 Vol.-% Sauerstoff, und mindestens ein Inertgas, durchgeführt wird, wobei diese Atmosphäre als Trägergasstrom in Kreisfahrweise geführt wird,
- 10
- (iv) aus dem Trägergasstrom nach Kontakt des Stromes mit dem zu trocknenden Reaktionsaustrag kondensierbare Templatverbindungen auskondensiert werden und in (i) rückgeführt werden,
- (v) der sprühgetrocknete kristalline Feststoff aus (ii) einem kontinuierlichem Waschprozeß unterworfen wird, in dem Templatverbindungen, die von dem kristallinen Feststoff umfaßt werden, abgetrennt und in (i) rückgeführt werden, und
- 15
- (vi) der aus (v) erhaltene kristalline Feststoff calciniert wird, wobei die dabei durch Abbrand der restlichen Menge an Templatverbindungen frei werdende Energie in (i) rückgeführt wird.

BEST AVAILABLE CC

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01B37/00 C01B39/00 B01J29/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 893 158 A (DEGUSSA) 27 January 1999 (1999-01-27) cited in the application claim 9 page 3, line 40 -page 4, line 17	1,2,4, 7-9
A	—	3,10
X	US 5 558 851 A (MILLER STEPHEN J) 24 September 1996 (1996-09-24) examples 1-19	1
A	US 3 838 192 A (BERTORELLI O ET AL) 24 September 1974 (1974-09-24) claim 1 page 1, line 15 - line 16 column 3, line 57 -column 4, line 28 figure 3	1
	— -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents :**

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 January 2001

Date of mailing of the international search report

19/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 172 (C-0933), 24 April 1992 (1992-04-24) & JP 04 016509 A (TOKUYAMA SODA CO LTD), 21 January 1992 (1992-01-21) abstract</p> <p>————</p> <p>BEST AVAILABLE COPY</p>	1

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0893158	A	27-01-1999	DE 19731627 A	28-01-1999
			US 6106803 A	22-08-2000
			ZA 9806547 A	03-02-1999
US 5558851	A	24-09-1996	US 6063723 A	16-05-2000
			CA 2151592 A	23-06-1994
			CN 1101892 A	26-04-1995
			EP 0674600 A	04-10-1995
			FI 952954 A	15-06-1995
			JP 8509452 T	08-10-1996
			RU 2137713 C	20-09-1999
			WO 9413584 A	23-06-1994
			AU 669596 B	13-06-1996
			AU 5551094 A	04-07-1994
			CA 2151483 A	23-06-1994
			CN 1105965 A	02-08-1995
			EP 0674609 A	04-10-1995
			JP 8504440 T	14-05-1996
			WO 9413605 A	23-06-1994
			US 5516961 A	14-05-1996
US 3838192	A	24-09-1974	US 3912649 A	14-10-1975
			CA 988276 A	04-05-1976
			FR 2157943 A	08-06-1973
JP 04016509	A	21-01-1992	JP 2984317 B	29-11-1999

1. 00/01/04
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGENSTANDES
IPK 7 C01B37/00 C01B39/00 B01J29/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 893 158 A (DEGUSSA) 27. Januar 1999 (1999-01-27) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 9 Seite 3, Zeile 40 -Seite 4, Zeile 17	1,2,4, 7-9
A	—	3,10
X	US 5 558 851 A (MILLER STEPHEN J) 24. September 1996 (1996-09-24) Beispiele 1-19	1
A	—	1
	US 3 838 192 A (BERTORELLI O ET AL) 24. September 1974 (1974-09-24) Anspruch 1 Seite 1, Zeile 15 - Zeile 16 Spalte 3, Zeile 57 -Spalte 4, Zeile 28 Abbildung 3	
	— -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Januar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/01/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rigondaud, B

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 172 (C-0933), 24. April 1992 (1992-04-24) & JP 04 016509 A (TOKUYAMA SODA CO LTD), 21. Januar 1992 (1992-01-21) Zusammenfassung</p> <p>-----</p> <p>BEST AVAILABLE COPY</p>	1

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0893158	A	27-01-1999	DE	19731627 A	28-01-1999
			US	6106803 A	22-08-2000
			ZA	9806547 A	03-02-1999
US 5558851	A	24-09-1996	US	6063723 A	16-05-2000
			CA	2151592 A	23-06-1994
			CN	1101892 A	26-04-1995
			EP	0674600 A	04-10-1995
			FI	952954 A	15-06-1995
			JP	8509452 T	08-10-1996
			RU	2137713 C	20-09-1999
			WO	9413584 A	23-06-1994
			AU	669596 B	13-06-1996
			AU	5551094 A	04-07-1994
			CA	2151483 A	23-06-1994
			CN	1105965 A	02-08-1995
			EP	0674609 A	04-10-1995
			JP	8504440 T	14-05-1996
			WO	9413605 A	23-06-1994
			US	5516961 A	14-05-1996
US 3838192	A	24-09-1974	US	3912649 A	14-10-1975
			CA	988276 A	04-05-1976
			FR	2157943 A	08-06-1973
JP 04016509	A	21-01-1992	JP	2984317 B	29-11-1999

BEST AVAILABLE CO.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 22 May 2001 (22.05.01)	
International application No. PCT/EP00/07704	Applicant's or agent's file reference NAE19990457pc
International filing date (day/month/year) 08 August 2000 (08.08.00)	Priority date (day/month/year) 20 August 1999 (20.08.99)
Applicant MÜLLER, Ulrich et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 19 March 2001 (19.03.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Nestor Santesso Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

10/049907¹⁶

PCT

REC'D 07 DEC 2001

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

PCT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts NAE19990457pc	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 07704	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 08/08/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 20/08/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C01B37/00		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. Der internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.


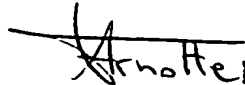
2. Dieser **BERICHT** umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

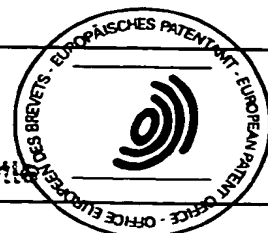
☒ Außerdem liegen dem Bericht **ANLAGEN** bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften zum PCT)

Diese Anlagen umfassen insgesamt 3 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben und die entsprechenden Seiten zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 19/03/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Arno He E. Arnold



I. Grundlag des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.)

☐ der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung

☒ der Beschreibung, Seite 1-13

in der ursprünglich eingereichten Fassung

Seite

, eingereicht mit dem Antrag

Seite

, eingereicht mit Schreiben vom

☒ der Ansprüche, Nr.

in der ursprünglich eingereichten Fassung

Nr.

in der nach Artikel 19 geänderten Fassung

Nr.

, eingereicht mit dem Antrag

Nr.

1-9

, eingereicht mit Schreiben vom 9.11.2001

☐ der Zeichnungen, Blatt / Abb.

in der ursprünglich eingereichten Fassung

Blatt / Abb.

, eingereicht mit dem Antrag

Blatt / Abb.

, eingereicht mit Schreiben vom

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

☐ Beschreibung: Seite

☐ Ansprüche: Nr.

☐ Zeichnungen: Blatt / Abb.

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit	Ansprüche	1-9	JA
	Ansprüche		NEIN
Erfinderische Tätigkeit	Ansprüche	1-9	JA
	Ansprüche		NEIN
Gewerbliche Anwendbarkeit	Ansprüche	1-9	JA
	Ansprüche		NEIN

2. Unterlagen und Erklärungen

Neuheit

a) Vorliegende Patentanmeldung

Die vorliegende Patentanmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines kristallinen Feststoffes, umfassend mindestens ein zeolithisches Material, wobei der Feststoff aus mindestens einer Vorläuferverbindung kristallisiert wird. Der Kristallisationsaustrag wird dabei direkt, das heißt ohne Zwischenschritte einer Trocknung in Form einer Sprühtrocknung zugeführt. Die Trocknung wird in einer Atmosphäre durchgeführt, welche weniger als 10 Vol.-% Sauerstoff und mindestens ein Inertgas aufweist.

Weiterhin betrifft die vorliegende Patentanmeldung einen kristallinen Feststoff, herstellbar durch das erfindungsgemäße Verfahren sowie die Verwendung dieses kristallinen Feststoffes u. a. als Katalysator, Trägermaterial für einen Katalysator. Die vorliegende Patentanmeldung umfaßt ebenfalls ein integriertes Verfahren zur Herstellung eines kristallinen Feststoffes welcher mindestens ein zeolithisches Material umfaßt wobei in Anwesenheit mindestens einer Templatverbindung kontinuierlich kristallisiert wird und die Trocknung dieses Kristallisations unter den in Anspruch 1 analogen Bedingungen stattfindet.

b) Stand der Technik

- b.1) Dokument D1 (EP-A 0 893 158) beschreibt Granulate, enthaltend Titansilikat-1 sowie ein Verfahren zur Herstellung der gewünschten Granulate. Unter anderem beschreibt D1 ein Verfahren zur Herstellung in welchem nach dem eigentlichen Kristallisations-schritt das Kristallinat gegebenenfalls weiter aufgearbeitet wird und sodann dem Trocknungsprozeß unterworfen wird.
- b.2) Dokument D2 (US 5 558 851 A) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von kristallinem Zeolith. Im Rahmen dessen liegt am Ende des Kristallisationsschrittes keine flüssige sondern eine pastöse Masse vor, welche vor dem Trocknungsschritt extrudiert werden kann. Im Rahmen von D2 ist es auch möglich, dem Produkt einem Binder zuzugeben und anschließend auf herkömmliche Weise zu extrudieren oder sprühzutrocknen.
- b.3) Keines der zitierten Dokumente D1 und D2 beschreibt eine Trocknung des aus dem Kristallisationsschritt hervorgehenden Produkts in einer Atmosphäre, umfassend weniger als 10 Vol.-% Sauerstoff und mindestens ein Inertgas.

Folglich ist der Gegenstand des Anspruchs 1 neu gegenüber den Dokumenten D1 und D2. Mithin sind auch die von Anspruch 1 abhängigen Unteransprüche 2 bis 5 sowie die ebenfalls von Anspruch 1 abhängigen Stoffansprüche 6 und 7 und der Verwendungsanspruch 8 neu gegenüber dem von der Prüfungsstelle zitierten Stand der Technik.

Da die entgegengehaltenen Dokumente D1 und D2 keinerlei Hinweis auf die Trocknung in der in Rede stehenden Atmosphäre mit weniger als 10 Vol.-% Sauerstoff enthalten, ist auch der unabhängige Verfahrensanspruch 9 der vorliegenden Patentanmeldung neu gegenüber D1 und D2.

c) Erfinderische Tätigkeit

- c.1) Zunächst ist festzustellen, daß sowohl D1 als auch D2 keinen expliziten Hinweis darauf enthalten, daß die Trocknung der nach der Kristallisation erhaltenen Suspension in einer Atmosphäre mit niedrigem Sauerstoffgehalt, wie in Anspruch 1 definiert, stattfindet.

Auch ein impliziter Hinweis auf eine solche Atmosphäre während des Trocknungsprozesses über die Angabe des für die Sprühtrocknung verwendeten Gerätes ist D1

nicht zu entnehmen. So wird in den Beispielen der D1, beispielsweise Beispiel 3, Seite 6 in Zeile 47 bis 49 ausgeführt, daß die Sprühtrocknung im Rahmen von D1 mittels eines konventionellen Sprühtrocknungsapparats der Firma Niro (NIRO-Atomizer Model 1638) (siehe Beispiel 3, D1) durchgeführt wird. Derartige Sprühtrockner arbeiten für gewöhnlich mit einer preßluftbetriebenen Düse für die Zerstäubung der jeweiligen Flüssigkeiten, das heißt, die Atmosphäre in welcher die Trocknung durchgeführt wird ist Luft (Sauerstoffgehalt: 20 %). Demgemäß enthält D1 auch implizit nicht das Merkmal "Trocknung in einer Atmosphäre vorzugsweise weniger als 10 Vol.-% Sauerstoff".

- c.2) Darüber hinaus hat es sich bei derartig durchzuführenden Sprühtrocknungen als vorteilhaft erwiesen, den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre derart einzustellen, daß sich die Atmosphäre sich außerhalb der Explosionsgrenze befindet. Bei einer Überschreitung des Sauerstoffgehalts in der Atmosphäre über 10 Vol.-% ist das Sprühtrocknen mit der Gefahr verbunden, daß sich in dem heißen Strom in welchen das von einer Düse zerstäubte Trocknungsgut eingeleitet wird, ein, aufgrund der verdampfenden in der zu trocknenden Suspension enthaltenden Lösungsmittel, explosives Gemisch entsteht.

Daher werden Ansprüche 1-3 als erfinderisch angesehen.

VIII. Bestimmt Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

Die Beschreibung ist nicht im Einklang mit dem zuletzt eingereichten Anspruchssatz.

- 1 -

PCT/EP00/07704
BASF AG

09. November 2001
NAE19990457PC IB/RI/FPr/gzk

Neue Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines kristallinen Feststoffes, umfassend mindestens
5 ein zeolithisches Material, bei dem der Feststoff aus mindestens einer Vorläuferverbindung kristallisiert wird und der Reaktionsaustrag der Kristallisation direkt einer Trocknung zugeführt wird, wobei die Trocknung in einer Atmosphäre, umfassend weniger als 10 Vol.-% Sauerstoff, und mindestens ein Inertgas, durchgeführt wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung eine Sprühtrocknung ist.
- 15 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Kristallisation in Anwesenheit mindestens einer Templatverbindung durchgeführt wird.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass nach Kontakt der Atmosphäre in Form eines Trägergasstroms mit dem zu trocknenden Reaktionsaustrag sich im Strom befindliche kondensierbare Templatverbindungen auskondensiert werden.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass Templatverbindungen, die vom getrockneten kristallinen Feststoff umfasst werden, mittels mindestens eines Waschprozesses von dem Feststoff abgetrennt werden.
6. Kristalliner Feststoff, herstellbar durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das zeolithische Material ein

- 2 -

- Ti-, Ge-, Te-, Ta-, V-, Cr-, Nb- oder Zr-Zeolith des Strukturtyps ABW,
 ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT,
 AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV,
 AWO, AWW, BEA, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, CFI, CGF, CGS,
 5 CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB,
 EDI, EMT, EPI, ERI, ESV, EUO, FAU, FER, GIS, GME, GOO, HEU, IFR,
 ISV, ITE, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAZ,
 MEL, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MSO, MTF, MTN,
 MTT, MTW, MWW, NAT, NES, NON, OFF, OSI, PAR, PAU, PHI, RHO,
 10 RON, RSN, RTE, RTH, RUT, SAO, SAT, SBE, SBS, SBT, SFF, SGT,
 SOD, STF, STL, STT, TER, THO, TON, TSC, VET, VFI, VNI, VSV, WEI,
 WEN, YUG, ZON sowie ITQ-4 oder einer Mischstruktur aus zwei oder
 mehr dieser Strukturen oder ein Gemisch aus zwei oder mehr dieser Zeoli-
 the ist.
- 15
7. Feststoff nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das zeolithische
 Material mindestens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
 Aluminium, Titan, Bor, Eisen, Gallium, Vanadium, Zirkon, Zink, Zinn, Tellur,
 Germanium, Seltenerd-Metallen und einem Gemisch aus zwei oder mehr da-
 20 von, und/oder mindestens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend
 aus Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Metallen der Gruppen Ib, IIb, VI-
 IIa, und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, umfasst.
8. Verwendung eines Feststoffes, herstellbar gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5,
 25 oder eines Feststoffes gemäß Anspruch 7 oder 8 als Katalysator, als Träger-
 material für einen Katalysator, als Sorptionsmittel, als Pigment oder als Füll-
 stoff für Kunststoffe.
9. Integriertes Verfahren zur Herstellung eines kristallinen Feststoffes, umfassend
 30 mindestens ein zeolithisches Material, in dem

- 3 -

- 5
- (i) der Feststoff aus mindestens einer Vorläuferverbindung in Anwesenheit mindestens einer Templatverbindung kontinuierlich kristallisiert wird;
- (ii) der Reaktionsaustrag aus der Kristallisation kontinuierlich sprühgetrocknet wird, wobei vor der Trocknung kein Bestandteil des Reaktions-
- 10
- (iii) die Trocknung in einer Atmosphäre, umfassend Sauerstoff, vorzugsweise weniger als 10 Vol.-% Sauerstoff, und mindestens ein Inertgas, durchgeführt wird, wobei diese Atmosphäre als Trägergasstrom in Kreisfahrweise geführt wird,
- (iv) aus dem Trägergasstrom nach Kontakt des Stromes mit dem zu trock-
- 15
- (v) der sprühgetrocknete kristalline Feststoff aus (ii) einem kontinuierlichem Waschprozess unterworfen wird, in dem Templatverbindungen, die von dem kristallinen Feststoff umfasst werden, abgetrennt und in (i) rückgeführt werden, und
- (vi) der aus (v) erhaltene kristalline Feststoff calciniert wird, wobei die dabei durch Abbrand der restlichen Menge an Templatverbindungen frei werdende Energie in (i) rückgeführt wird.
- 20

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

10/049907

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

7

Applicant's or agent's file reference NAE19990457pc	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/07704	International filing date (day/month/year) 08 August 2000 (08.08.00)	Priority date (day/month/year) 20 August 1999 (20.08.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C01B 37/00		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 3 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 19 March 2001 (19.03.01)	Date of completion of this report
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

I. Basis of the report**1. With regard to the elements of the international application:***

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages _____ 1-13 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____ 1-9 _____, filed with the letter of 09 November 2001 (09.11.2001)
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanationsNoveltya) Present patent application

The present application pertains to a method for preparing a crystalline solid matter comprising at least one zeolite material, the solid matter being crystallized from at least one precursor compound. The crystallization discharge directly undergoes, that is to say without an intermediate step, drying in the form of spray drying. The drying is carried out in an atmosphere having less than 10 percent by volume oxygen and at least one inert gas.

Furthermore, the present application pertains to a crystalline solid matter that can be prepared using the claimed method as well as the use of this crystalline solid matter as, among other things, a catalyst or a carrier material for a catalyst. The present application also contains an integrated method for preparing a crystalline solid matter comprising at least one zeolite material, being continually crystallized in the presence of at least one template compound, and the drying of this

crystallizate occurs under conditions similar to those in Claim 1.

b) Prior art

- b.1) Document D1 (EP-A-0 893 158) describes granulates containing titanium silicate-1 as well as a method for preparing the desired granulates. Among other things, D1 describes a preparation method in which the crystallizate is optionally processed further after the crystallization step itself and is then subjected to a drying process.
- b.2) Document D2 (US-A-5 558 851) describes a method for preparing a crystalline zeolite. In said method, a pasty mass, rather than a liquid one, results at the end of the crystallization step and can be extruded prior to the drying step. As a part of D2, it is also possible to add a binder to the product and subsequently to extrude or spray dry it in a conventional manner.
- b.3) Neither D1 nor D2 describes a drying of the product resulting from the crystallization step in an atmosphere comprising less than 10 percent by volume oxygen and at least one inert gas.

Accordingly, the subject matter of Claim 1 is novel over D1 and D2. Additionally, independent Claims 2 to 5, dependent on Claim 1, as well as substance Claims 6 and 7, likewise dependent on Claim 1, and use Claim 8 are novel over the prior art cited by the examiner.

Since the prior art documents D1 and D2 contain no indication of the drying in the specified atmosphere comprising less than 10 percent by volume oxygen, the independent method Claim 9 of the present application is likewise novel over D1 and D2.

c) Inventive step

- c.1) It is first noted that neither D1 nor D2 contains an explicit indication that the drying of the suspension attained after crystallization occurs in an atmosphere having a low oxygen content as defined in Claim 1.

Document D1 also gives no implicit indication of such an atmosphere during the drying process through details about the device used for the spray drying. It is specified in the examples of D1, Example 3, for example, page 6, lines 47 to 49, that the spray drying in D1 is carried out by means of a conventional spray drying apparatus from the Niro company (NIRO Atomizer model 1638) (see Example 3, D1). Such spray dryers usually work with a compressed-air operated nozzle for atomizing the fluids, that is to say, air is the atmosphere in which the drying is carried out (oxygen content: 20%). Accordingly, D1 also implicitly does not contain the feature "drying in an atmosphere having preferably less than 10 percent by volume oxygen".

- c.2) Furthermore, it has been advantageous in spray drying carried out in such a manner to adjust the oxygen content of the atmosphere such that the atmosphere lies beyond the explosibility limit. When the oxygen content in the atmosphere exceeds 10

percent by volume, the spray drying is linked with the danger that in the hot stream into which the atomized drying material is introduced by a nozzle, an explosive mixture is produced on account of the evaporating solvent contained in the suspension to be dried.

Therefore, Claims 1-3 are regarded as inventive.

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

The description is not consistent with the set of claims last submitted.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts NAE19990457pc	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/07704	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 08/08/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 20/08/1999
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____



wie vom Anmelder vorgeschlagen



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



keine der Abb.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C01B37/00 C01B39/00 B01J29/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 893 158 A (DEGUSSA) 27. Januar 1999 (1999-01-27) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 9 Seite 3, Zeile 40 -Seite 4, Zeile 17	1,2,4, 7-9
A	---	3,10
X	US 5 558 851 A (MILLER STEPHEN J) 24. September 1996 (1996-09-24) Beispiele 1-19	1
A	---	
A	US 3 838 192 A (BERTORELLI O ET AL) 24. September 1974 (1974-09-24) Anspruch 1 Seite 1, Zeile 15 - Zeile 16 Spalte 3, Zeile 57 -Spalte 4, Zeile 28 Abbildung 3	1

	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Januar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rigondaud, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 172 (C-0933), 24. April 1992 (1992-04-24) & JP 04 016509 A (TOKUYAMA SODA CO LTD), 21. Januar 1992 (1992-01-21) Zusammenfassung -----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

EP 00/07704

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0893158	A	27-01-1999	DE 19731627 A	28-01-1999
			US 6106803 A	22-08-2000
			ZA 9806547 A	03-02-1999
<hr/>				
US 5558851	A	24-09-1996	US 6063723 A	16-05-2000
			CA 2151592 A	23-06-1994
			CN 1101892 A	26-04-1995
			EP 0674600 A	04-10-1995
			FI 952954 A	15-06-1995
			JP 8509452 T	08-10-1996
			RU 2137713 C	20-09-1999
			WO 9413584 A	23-06-1994
			AU 669596 B	13-06-1996
			AU 5551094 A	04-07-1994
			CA 2151483 A	23-06-1994
			CN 1105965 A	02-08-1995
			EP 0674609 A	04-10-1995
			JP 8504440 T	14-05-1996
			WO 9413605 A	23-06-1994
			US 5516961 A	14-05-1996
<hr/>				
US 3838192	A	24-09-1974	US 3912649 A	14-10-1975
			CA 988276 A	04-05-1976
			FR 2157943 A	08-06-1973
<hr/>				
JP 04016509	A	21-01-1992	JP 2984317 B	29-11-1999
<hr/>				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No

EP 00/07704

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01B37/00 C01B39/00 B01J29/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 893 158 A (DEGUSSA) 27 January 1999 (1999-01-27) cited in the application claim 9 page 3, line 40 -page 4, line 17	1,2,4, 7-9
A	---	3,10
X	US 5 558 851 A (MILLER STEPHEN J) 24 September 1996 (1996-09-24) examples 1-19	1
A	---	1
	US 3 838 192 A (BERTORELLI O ET AL) 24 September 1974 (1974-09-24) claim 1 page 1, line 15 - line 16 column 3, line 57 -column 4, line 28 figure 3	

	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 January 2001

Date of mailing of the international search report

19/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.
EP 00/07704

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 172 (C-0933), 24 April 1992 (1992-04-24) & JP 04 016509 A (TOKUYAMA SODA CO LTD), 21 January 1992 (1992-01-21) abstract</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Section on patent family members

International Application No

EP 00/07704

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0893158	A	27-01-1999	DE 19731627 A	28-01-1999
			US 6106803 A	22-08-2000
			ZA 9806547 A	03-02-1999
US 5558851	A	24-09-1996	US 6063723 A	16-05-2000
			CA 2151592 A	23-06-1994
			CN 1101892 A	26-04-1995
			EP 0674600 A	04-10-1995
			FI 952954 A	15-06-1995
			JP 8509452 T	08-10-1996
			RU 2137713 C	20-09-1999
			WO 9413584 A	23-06-1994
			AU 669596 B	13-06-1996
			AU 5551094 A	04-07-1994
			CA 2151483 A	23-06-1994
			CN 1105965 A	02-08-1995
			EP 0674609 A	04-10-1995
			JP 8504440 T	14-05-1996
			WO 9413605 A	23-06-1994
			US 5516961 A	14-05-1996
US 3838192	A	24-09-1974	US 3912649 A	14-10-1975
			CA 988276 A	04-05-1976
			FR 2157943 A	08-06-1973
JP 04016509	A	21-01-1992	JP 2984317 B	29-11-1999

PATENT COOPERATION TREATY

10/049907

Patent u. Rechtsanwälte
Mannheim

10. NOV. 2000

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

Frist:

Bear.:

To:

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

ISENBRUCK, Günter
Bardehle, Pagenberg, Dost,
Altenburg, Geissler, Isenbruck
Theodor-Heuss-Anlage 12
68165 Mannheim
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 02 November 2000 (02.11.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference NAE19990457pc	
International application No. PCT/EP00/07704	International filing date (day/month/year) 08 August 2000 (08.08.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 20 August 1999 (20.08.99)
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
20 Augu 1999 (20.08.99)	199 39 416.4	DE	12 Octo 2000 (12.10.00)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

N. Wagner

Telephone No. (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY 10/049907

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

ISENBRUCK, Günter
Bardehle, Pagenberg, Dost,
Altenburg, Geissler, Isenbruck
Theodor-Heuss-Anlage 12
68165 Mannheim
ALLEMAGNEPatent- und Rechtsanwaltsbüro
Mannheim

09. März 2001

Frist:
Bearb.:

Date of mailing (day/month/year)

01 March 2001 (01.03.01)

Applicant's or agent's file reference

NAE19990457pc *lgc*

IMPORTANT NOTICE

International application No.

PCT/EP00/07704

International filing date (day/month/year)

08 August 2000 (08.08.00)

Priority date (day/month/year)

20 August 1999 (20.08.99)

Applicant

BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
AU, KP, KR, US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

AE, AG, AL, AM, AP, AT, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EA, EE, EP, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, NO, NZ, OA, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on
01 March 2001 (01.03.01) under No. WO 01/14251

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 G n va 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

J. Zahra

Telephone No. (41-22) 338.83.38

Continuation of Form PCT/IB/308

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF
THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

Date of mailing (day/month/year) 01 March 2001 (01.03.01)	IMPORTANT NOTICE
Applicant's or agent's file reference NAE19990457pc	International application No. PCT/EP00/07704
<p>The applicant is hereby notified that, at the time of establishment of this Notice, the time limit under Rule 46.1 for making amendments under Article 19 has not yet expired and the International Bureau had received neither such amendments nor a declaration that the applicant does not wish to make amendments.</p>	

We claim:

1. A process for the preparation of a crystalline solid comprising at least one zeolitic material, in which the solid is crystallized from at least one precursor compound and the reaction discharge of the crystallization is fed directly to a drying stage.
2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the drying is spray-drying.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that the drying is carried out in an atmosphere comprising oxygen, preferably less than 10% by volume of oxygen, and at least one inert gas.
4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the crystallization is carried out in the presence of at least one template compound.
5. A process as claimed in claim 4, characterized in that, after contact with the atmosphere in the form of a carrier gas stream with the reaction discharge to be dried, condensable template compounds present in the stream are condensed out.
6. A process as claimed in claim 4 or 5, characterized in that template compounds which are included in the dried crystalline solid are separated from the solid by means of at least one wash process.
7. A crystalline solid preparable by a process as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that the zeolitic material is a Ti, Ge, Te, Ta, V, Cr, Nb or Zr zeolite of the structure type ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BEA, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, CFI, CGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EPI, ERI, ESV, EUO, FAU, FER, GIS, GME, GOO, HEU, IFR, ISV, ITE, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAT,

NES, NON, OFF, OSI, PAR, PAU, PHI, RHO, RON, RSN, RTE, RTH, RUT, SAO, SAT, SBE, SBS, SBT, SFF, SGT, SOD, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, VET, VFI, VNI, VSV, WEI, WEN, YUG, ZON and ITQ-4 or of a mixed structure comprising two or more of these structures or a mixture of two or more of these zeolites.

8. A solid as claimed in claim 7, characterized in that the zeolitic material comprises at least one element selected from the group consisting of aluminum, titanium, boron, iron, gallium, vanadium, zirconium, zinc, tin, tellurium, germanium, rare earth metals and a mixture of two or more thereof, and/or at least one element selected from the group consisting of sodium, potassium, magnesium, calcium, metals of groups Ib, IIb and VIIa and a mixture of two or more thereof.
9. The use of a solid preparable as claimed in any of claims 1 to 6 or of a solid as claimed in claim 7 or 8 as a catalyst, as a support material for a catalyst, as a sorbent, as a pigment or as a filler for plastics.
10. An integrated process for the preparation of a crystalline solid comprising at least one zeolitic material, in which
 - (i) the solid is continuously crystallized from at least one precursor compound in the presence of at least one template compound,
 - (ii) the reaction discharge from the crystallization is continuously spray-dried, no component of the reaction discharge of the crystallization being separated off before the drying,
 - (iii) the drying is carried out in an atmosphere comprising oxygen, preferably less than 10% by volume of oxygen, and at least one inert gas, this atmosphere being circulated as a carrier gas stream,
 - (iv) template compounds condensable from the carrier gas stream after contact of the stream with the reaction discharge to be dried are condensed out and are recycled to (i),
 - (v) the spray-dried crystalline solid from (ii) is subjected to a continuous wash process in which template compounds which are included in the crystalline solid are separated off and recycled to (i), and
 - (vi) the crystalline solid obtained from (v) is calcined, the energy released as a result of burning of the remaining amount of

template compounds being fed back to (i).

The following is the English translation of Annexes of the International Preliminary Examination Report, Amended Sheets **11 and 12**.